

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 56 591 A 1**

⑥ Int. Cl. 7:
G 01 N 21/55
G 01 N 21/25
G 01 N 21/21

②① Aktenzeichen: 198 56 591.7
②② Anmeldetag: 8. 12. 1998
②③ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

04

DE 198 56 591 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦③ Erfinder:
Heffels, Camiel, Dr., 64579 Gernsheim, DE;
Beuermann, Thomas, Dr., 68161 Mannheim, DE;
Rädle, Matthias, Dr., 67273 Weisenheim, DE; Sens,
Benno, Dr., 67434 Neustadt, DE; Rennig, Alfred,
76833 Böchingen, DE; Etmüller, Jürgen, 67454
Haßloch, DE

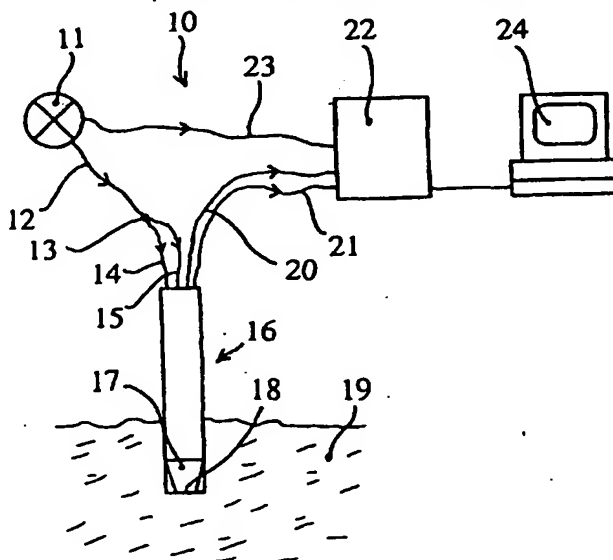
⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 12 69 816 C2
EP 02 21 011 A2
EP 02 06 433 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums mittels abgeschwächter Reflexion

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine sondenartige Vorrichtung (16) zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums (19) mittels abgeschwächter Reflexion, bei welcher zwei Lichtstrahlen einer Lichtquelle (11) auf die Grenzfläche (18) zwischen einem Prisma (17) und dem zu analysierenden Medium (19) fallen und die Intensitäten der an der Grenzfläche reflektierten Lichtstrahlen in einer Detektoreinheit (22) gemessen werden. Die beiden Lichtstrahlen unterscheiden sich in ihrem Einfallswinkel auf die Grenzfläche und/oder in ihrem Polarisationszustand. Vorzugsweise wird unter Totalreflexion gemessen.



DE 198 56 591 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums mittels abgeschwächter Reflexion, bevorzugt mittels interner Reflexionsspektroskopie und insbesondere mittels abgeschwächter Totalreflexion (Attenuated Total Reflection, kurz: ATR).

Die Erfindung betrifft insbesondere eine neuartige Vorrichtung zur kontinuierlichen Reaktionsüberwachung, beispielsweise zur in-situ oder on-line Reaktionsüberwachung in der chemischen Industrie.

Herkömmlicherweise sind optische Analyseverfahren wie die Transmissionsspektroskopie für eine kontinuierliche Überwachung von Reaktionen im industriellen Maßstab nur sehr eingeschränkt verwendbar. Aufgrund der im Produktionsprozeß auftretenden hohen Konzentrationen, verbunden mit teilweise hohen Extinktionskoeffizienten der beteiligten Stoffe, müßten die Schichtdicken der Meßzellen im Mikrometerbereich liegen, wenn man verwertbare Absorptionsspektren erhalten will. Man ist daher dazu gezwungen, Proben zu nehmen und diese vor einer Messung im Labor aufzubereiten, beispielsweise zu verdünnen. Dabei kann aber das chemische Gleichgewicht der Probe verändert werden, so daß sich die Laborergebnisse nur bedingt auf die Verhältnisse im Reaktor übertragen lassen.

Es ist bekannt, daß man diese bei der Transmissionsspektroskopie auftretenden Probleme vermeiden kann, wenn man Messungen durchführt, bei denen das in der Optik schon lange bekannte Phänomen der Totalreflexion des Lichtes ausgenutzt wird. Trifft ein in einem ersten Medium mit höherem Brechungsindex n_1 laufender Lichtstrahl auf eine Grenzfläche zu einem zweiten Medium mit niedrigerem Brechungsindex n_2 , so wird der Strahl total reflektiert, das heißt er dringt nicht in das zweite Medium ein, wenn der Sinus des Einfallswinkels θ größer als das Verhältnis des Brechungsindex des zweiten Mediums zum Brechungsindex des ersten Mediums wird ($\sin\theta > n_2/n_1$). Man spricht hier zwar von "Totalreflexion", tatsächlich dringt das Licht aber aufgrund seiner Wellennatur eine kurze Distanz in das zweite Medium ein. Diese Eindringtiefe liegt üblicherweise in der Größenordnung der Lichtwellenlänge. Findet keine Wechselwirkung des Lichts mit dem zweiten Medium statt, so beträgt der Reflexionskoeffizient, das heißt das Verhältnis der Intensität des reflektierten Strahls zur Intensität des einfallenden Strahls 1 und die Reflexion ist tatsächlich "total". Sollte jedoch ein Teil des in das zweite Medium eindringenden Lichtes (die sogenannte evaneszente Welle) dort absorbiert oder gestreut werden, so äußert sich dies in einem verringerten Reflexionskoeffizienten und man spricht von "abgeschwächter Totalreflexion". Berechnet man den negativen dekadischen Logarithmus des Transmissionsgrades, das heißt des Kehrwertes des Reflexionskoeffizienten R , so erhält man die in der Absorptionsspektroskopie gebräuchliche Größe der dekadischen Extinktion, die meist mit dem englischen Begriff "absorbance" A bezeichnet wird:

$$A = -\log\left(\frac{1}{R}\right)$$

Verfahren und Vorrichtungen, die diese einfache Relation benutzen, um Absorptionsmessungen mittels abgeschwächter Totalreflexion in der chemischen Analytik durchzuführen, sind bekannt. In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 206 433 ist beispielsweise eine ATR-Meßsonde zur Konzentrationsmessung einer lichtabsorbierenden Substanz in einem fluiden Medium beschrieben. Dabei wird mittels eines Lichtwellenleiters Licht unter einem bestimmten Winkel in ein sogenanntes ATR-Prisma eingekoppelt, wo es – gegebenenfalls mehrfach – an einer Grenzfläche zwischen dem Prisma und dem zu untersuchenden Medium total reflektiert wird. Der reflektierte Lichtstrahl wird von einem zweiten Lichtwellenleiter aufgenommen, der das Licht auf zwei Detektoren aufteilt, denen jeweils ein Bandfilter vorgeschaltet ist. Einer der Filter besitzt eine Durchlaßwellenlänge bei der keine Absorption im Medium erwartet wird und dient als Referenzsignal, während der andere Filter eine Durchlaßwellenlänge besitzt, bei der Absorption im Medium stattfindet. Die Konzentrationsmessung erfolgt durch Vergleich des gemessenen Intensitätsverhältnisses mit Eichmessungen, die an Lösungen mit bekannten Konzentrationen durchgeführt wurden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 221 011 ist ein Verfahren zur Analyse von Farbstofflösungen mittels abgeschwächter Totalreflexion bekannt. In dieser Schrift wird auch eine sondenartige Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums mittels abgeschwächter Totalreflexion beschrieben, die ein in einer Halterung angeordnetes Prisma aufweist, das ein oder mehrere Grenzflächen mit dem zu analysierenden Medium hat, an denen ein einstrahlter Lichtstrahl totalreflektiert und anschließend einer Detektionseinheit zugeleitet wird. In diesem Dokument werden bereits verschiedene Anwendungen in der chemischen Industrie, insbesondere bei der Farbstoffherstellung vorgeschlagen.

Die bekannten Verfahren und Vorrichtungen sind jedoch mit Nachteilen behaftet. Beispielsweise hängen die nach dem Stand der Technik erhältlichen Absorptionsspektren nicht nur vom Absorptionskoeffizienten der Probe, sondern auch von dessen Brechungsindex ab, der beispielsweise aufgrund von Temperaturänderungen variieren kann.

Außerdem ist schon lange bekannt, daß über ATR-Messungen erhaltene Absorptionsspektren verglichen mit Transmissionsspektren eine sogenannte "bathochrome Verschiebung", das heißt eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen zeigen. Diese Verschiebung beruht auf der Tatsache, daß der Brechungsindex n des zu untersuchenden absorbierenden Mediums und damit die Eindringtiefe des evaneszenten Lichts wellenlängenabhängig ist (Harrick, J. Opt. Soc. Am. 55, S. 851–857, 1965). Demnach reicht eine einfache Bestimmung des Reflexionskoeffizienten des total reflektierten Lichtstrahls für eine genaue Probenanalyse nicht aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Vorrichtung zur kontinuierlichen spektroskopischen Analyse fluiden Medien bereitzustellen, die eine präzise und kostengünstige in-line-Überwachung industrieller Reaktionsprozesse ermöglicht. Die erfindungsgemäße Vorrichtung soll sich insbesondere für einen Einsatz in aggressiver Umgebung bei höheren Temperaturen eignen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Vorrichtung gemäß beigefügtem Hauptanspruch. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums mittels abgeschwächter Reflexion, mit Mitteln zum Einstrahlen eines ersten Lichtstrahls auf eine Grenzfläche des zu analysierenden Mediums und Mitteln zum Messen der Intensität des an der Absorptionsfläche reflektierten ersten Lichtstrahls. Die erfindungsgemäße

Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß außerdem Mittel zum Einstrahlen eines zweiten Lichtstrahls auf eine Grenzfläche des zu analysierenden Mediums und Mittel zum Messen der Intensität des zweiten reflektierten Lichtstrahls vorgesehen sind, wobei sich der erste und der zweite Lichtstrahl in ihrem jeweiligen Polarisationszustand und/oder in ihrem Einfallswinkel auf die Grenzfläche unterscheiden.

Unter dem Begriff "Einfallswinkel" ist hier, wie in der Optik üblich, der Winkel zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem Lot auf die Grenzfläche zu verstehen. Unter "Lichtstrahlen" ist im vorliegenden Zusammenhang nicht nur sichtbares Licht zu verstehen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist auch im IR-Bereich oder im UV-Bereich einsetzbar. Der bevorzugte Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt Wellenlängen von 200 nm bis 20.000 nm.

Der Erfindung liegt die Überlegung zugrunde, daß die Reflexion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zweier dielektrischer Medien durch die klassischen Fresnelschen-Gleichungen beschreibbar ist. Man findet dabei, daß der Reflexionskoeffizient u. a. von dem Einfallswinkel des Lichts und von dessen Polarisationszustand abhängt.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung können zwei verschiedene, voneinander unabhängige Reflexionsmessungen durchgeführt werden, so daß sich entkoppelte Dispersionsspektren $n(\lambda)$ und Absorptionsspektren $k(\lambda)$ des Mediums bestimmen lassen. Diese Spektren weisen im Gegensatz zur herkömmlichen ATR-Spektroskopie keine bathochrome Verschiebung mehr auf, da der Einfluß der unterschiedlichen Eindringtiefen des evaneszenten Lichts auf die gemessenen Reflexionsspektren korrigiert werden kann.

Im Gegensatz zu den aus EP-A-0 206 433 und EP-A-0 221 011 bekannten Vorrichtungen, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung nicht auf Einstrahlwinkel beschränkt, die größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion sind. Die Fresnelschen Gleichungen zeigen nämlich, daß auch für kleinere Winkel der Reflexionskoeffizient sowohl vom Brechungsindex $n(\lambda)$ als auch vom Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$ des zu untersuchenden Mediums abhängig ist, d. h. wenn Absorption im Medium auftritt wird nicht nur der durch das Medium laufende Strahl, sondern auch der an der Grenzfläche reflektierte Strahl abgeschwächt.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung fällt der erste Lichtstrahl unter einem Winkel θ_1 und der zweite Lichtstrahl unter einem von dem Winkel θ_1 verschiedenen Winkel θ_2 auf die Grenzfläche. Beide Strahlen werden dort reflektiert und zu geeigneten Detektionsmitteln geleitet.

Mit dieser Vorrichtung kann beispielsweise die Gesamtintensität bei diesen beiden Winkeln reflektierten Strahlen gemessen werden. Aus den wellenlängenabhängigen Reflexionskoeffizienten für beide Winkel lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ numerisch berechnen. Es müssen keine Polarisatoren eingebaut werden, so daß die Vorrichtung relativ preiswert herstellbar ist und insbesondere unter widrigen Umständen in der chemischen Reaktionsüberwachung, etwa bei hohen Temperaturen und Drücken und in aggressiver Umgebung, eingesetzt werden kann. Da nur noch Gesamtintensitäten polarisationsunabhängig gemessen werden, benötigt man auch keine teuren polarisationserhaltende Lichtwellenleiter. Es wird eine exakte Bestimmung des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizienten k ermöglicht, die nur noch von den Genauigkeiten der Reflexionsmessungen und der Rechnung abhängt und daher insbesondere die exakte Darstellung eines Absorptionsspektrums bzw. einer Dispersionskurve des zu analysierenden Mediums erlaubt. Es können einfache optische Bauteile, insbesondere relativ preiswerte Multimoden-Lichtwellenleiter verwendet werden.

Unter "Gesamtintensität" ist hier eine Messung der polarisationsunabhängigen Intensität des reflektierten Lichtes zu verstehen.

Die Einfallswinkel beider Lichtstrahlen weisen bevorzugt einen Winkelunterschied zwischen 5 und 20°, besonders bevorzugt ca. 10° auf.

Gemäß einer Variante ist der Winkel θ_1 größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion, während der Winkel θ_2 kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist. In diesem Fall wird die Intensität des ersten reflektierten Strahls stärker von $k(\lambda)$ bestimmt, während die Intensität des zweiten reflektierten Strahls stärker von $n(\lambda)$ bestimmt wird.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante ist jedoch jeder der Winkel θ_1 bzw. θ_2 größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion. Es liegt dann der Fall einer ATR-Sonde vor, die sich jedoch von den Sonden des Standes der Technik durch die Verwendung von zwei Meßstrahlen unterscheidet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist bevorzugt als längliche Sonde ausgebildet, die ein zylindrisches Schutzgehäuse aufweist, an dessen freiem Stirnende ein Prisma angeordnet ist, das wenigstens eine von dem zu analysierenden Medium benetzbare Fläche aufweist, welche die Grenzfläche für die Reflexion der beiden Lichtstrahlen bildet. Der Übergang Prisma/Medium bildet dabei eine klar definierte, ebene Grenzfläche, was gegenüber dem Einstrahlen von Licht auf eine Luft/Medium-Grenzfläche bevorzugt ist.

Es kann jedoch auch für jeden Lichtstrahl eine separate Grenzfläche mit dem Medium vorgesehen sein. Diese beiden Grenzflächen können durch ein oder auch durch zwei Prismen realisiert werden.

Vorteilhaft ist das Prisma auswechselbar in der Sonde montiert. Für jedes Meßproblem kann dann ein entsprechendes Prisma gewählt werden. Unterschiedliche Prismengeometrien können es beispielsweise ermöglichen, mit unterschiedlichen Einstrahlwinkeln zu arbeiten. Unterschiedliche Prismenmaterialien erlauben eine Auswahl hinsichtlich Transmissionsseigenschaften und Brechungsindex.

Das zylindrische Schutzgehäuse besteht vorteilhaft aus chemikalienbeständigen metallischen oder keramischen Materialien. Es sind so Tauchsonden mit einer Länge von bis zu 2,5 m für den Einsatz im industriellen Produktionsmaßstab realisierbar. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Prisma durch geeignete elastische Mittel, etwa Druckfedern, gegen Dichtungsmittel gedrückt, die eine am Stirnende des zylindrischen Gehäuses vorgesehene Öffnung umgeben. Die Druckfedern sorgen dabei für einen Ausgleich der Längenausdehnung der Sonde bei Temperaturerhöhung und halten eine gute Abdichtung am Prisma aufrecht, da der notwendige Anpreßdruck auch bei hohen Temperaturen gewährleistet ist. Die erfindungsgemäße Sonde kann daher auch bei Prozeßtemperaturen von 200°C und mehr oder bei stark schwankenden Temperaturen eingesetzt werden. Als Dichtungsmittel kann beispielsweise eine kreisringartige Flachdichtung verwendet werden. Durch diese Konstruktion ist es möglich Tauchsonden von über zwei Metern Länge mit nur einer Dichtung herzustellen. Derartige längere Sonden werden bevorzugt in betriebsübliche Tauchrohre, soge-

nannte Gaseinleitungsrohre, eingebaut, um etwa in Rührbehältern eine gute mechanische Stabilität zu erreichen.

Das Prisma ist bevorzugt ein Kristall, der für Messungen im UVbis nahen IR-Bereich aus hochbrechenden und weitgehend chemikalienbeständigen Materialien wie Quarzglas, Saphir oder Diamant, Zirkoniumoxid oder Zirkonia (dotiertes Zirkoniumoxid) bestehen kann. Für Infrarotmessungen sind Halbleiterkristalle, beispielsweise aus ZnSe bevorzugt.

- 5 Bevorzugt ist die gesamte strahlenoptische Einrichtung fest montiert, so daß keine Umbau- und Justierarbeiten mehr notwendig sind.

Für ein ATR-Prisma aus Quarz und Brechungsindizes der zu untersuchenden Medien im Bereich von 1.2 bis 1.7, liegen bevorzugte Einfallswinkel des ersten Strahls im Bereich von 55 bis 60° und bevorzugte Einfallswinkel des zweiten Strahls im Bereich von 65 bis 70°.

- 10 Bevorzugt ist das Prisma im wesentlichen kegelstumpfförmig ausgebildet und umfaßt eine zur Grenzfläche parallele Lichtein- und austrittsfläche, ein erstes Paar sich spiegelsymmetrisch gegenüberliegender Seitenflächen, die mit der Grenzflächennormalen einen Winkel von $\theta_1/2$ einschließen und ein zweites Paar sich gegenüberliegender spiegelsymmetrischer Seitenflächen, die mit der Grenzflächennormalen einen Winkel von $\theta_2/2$ einschließen.

- Bei dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dringen die beiden Lichtstrahlen im wesentlichen vertikal durch die horizontale Lichtein- und austrittsfläche in das Prisma ein, werden an der einen Seitenfläche des ersten bzw. zweiten Seitenflächenpaars reflektiert und fallen unter einem Winkel von θ_1 bzw. θ_2 auf die Grenzfläche, wo sie nach Reflexion auf die andere Seitenfläche jedes Paares umgelenkt werden. Dort werden sie vertikal nach oben reflektiert und verlassen das Prisma parallel versetzt zum Einfallsstrahl. Um Lichtverluste zu vermeiden ist auch die Reflexion an den Seitenflächen total. Gemäß einer Variante, ist das Prisma so angeordnet, daß eine oder beide Seitenflächen eines Paares ebenfalls von dem zu analysierenden Medium benetzt werden, so daß jeder Lichtstrahl zwei bzw. drei "abgeschwächte" Reflexionen erfährt. Gemäß einer besonders bevorzugten Variante wird jedoch nur die untere Grenzfläche von Medium benetzt. In diesem Fall wird man die Halterung des Prismas so ausbilden, daß an den Seitenflächen keine Absorption des evaneszenten Lichtes stattfindet, damit die Messung des Mediums nicht verfälscht wird.

- 20 Vorteilhaft ist das erste Seitenflächenpaar zum zweiten Seitenflächenpaar um 90° um eine Grenzflächennormale gedreht angeordnet, was eine besonders kompakte Vorrichtung ergibt.

- Gemäß einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind im Strahlengang des ersten Lichtstrahls vor der Grenzfläche ein Polarisator für senkrecht polarisiertes Licht und/oder nach der Grenzfläche ein Analysator für senkrecht polarisiertes Licht und im Strahlengang des zweiten Lichtstrahls vor der Grenzfläche ein Polarisator für parallel polarisiertes Licht und/oder nach der Grenzfläche ein Analysator für parallel polarisiertes Licht angeordnet. Bei der Reflexion an der Grenzfläche kann es zu einer gewissen Depolarisation des Lichts kommen. Daher ist in diesem Fall eine Variante bevorzugt, bei der sowohl ein Polarisator als auch ein Analysator für jeden Lichtstrahl verwendet wird.

- Bei dieser Ausführungsform wird nicht wie im Stand der Technik die Gesamtintensität des reflektierten Lichts, sondern separat die Intensitäten der beiden Polarisationsrichtungen des Lichts parallel zur Einfallsebene I_p und senkrecht zur Einfallsebene I_s gemessen. Für diesen Fall konnten die Fresnelschen-Gleichungen analytisch nach den gesuchten Kenngrößen des Mediums, d. h. nach dem Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten k , aufgelöst werden (Query, "Direct Solution of Generalized Fresnel Reflectance Equations", J. Opt. Soc. America, 59 (1969), Seiten 876-877). Die Einfallswinkel der beiden Strahlen können gleich sein. Prinzipiell wäre es hier auch möglich, nur mit einem Lichtstrahl zu arbeiten und zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen die Polarisatoren und Analysatoren auszutauschen oder, etwa bei Verwendung von Polarisationsfolien, um 90° zu drehen.

- 40 Diese Ausführungsform der erfindungsgemäßen Sonde bietet aufgrund der bekannten analytischen Lösungen den Vorteil, daß die gesuchten Spektren direkt und schnell aus den Meßgrößen berechnet werden können. Allerdings ist eine Verwendung von Polarisatoren oder Analysatoren zwingend erforderlich.

- Gemäß einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind im Strahlengang des ersten und des zweiten Lichtstrahls vor der Grenzfläche Polarisatoren für senkrecht polarisiertes und/oder nach der Grenzfläche Analysatoren für senkrecht polarisiertes Licht angeordnet. Die Lichtstrahlen fallen unter verschiedenen Einfallswinkeln auf die Grenzfläche. Auch hier gilt wieder, daß man bevorzugt sowohl Polarisatoren als auch Analysatoren benutzt.

Für diesen Fall, also eine Reflexionsmessung mit senkrecht polarisiertem Licht unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln, ist in der Literatur ein Iterationsverfahren zur Lösung der Fresnelschen Gleichungen beschrieben worden (Fahrenfort und Visser in Spectrochim. Acta 18, S. 1103-1116 (1962)).

- 50 Bei der erfindungsgemäßen Sonde wird das Licht vorteilhaft nicht auf die Grenzfläche fokussiert, sondern sollte zur genauen Einhaltung des gewählten Einfallswinkels möglichst parallel auf die Grenzfläche fallen. Besonders vorteilhaft sind daher erste Lichtwellenleiter zum Leiten der einfallenden Lichtstrahlen auf die Grenzfläche und zweite Lichtwellenleiter zum Leiten der an der Grenzfläche reflektierten Lichtstrahlen zu den Mitteln zur Messung der Lichtintensitäten vorgesehen, wobei zwischen den Lichtaustrittsflächen der ersten Lichtwellenleiter und der Grenzfläche bzw. zwischen der Grenzfläche und den Lichteintrittsflächen der zweiten Lichtwellenleiter Kollimieroptiken zum Ein- bzw. Auskoppeln der Lichtstrahlen angeordnet.

- Speziell für den Einsatz als Überwachungssonde im chemischen Produktionsprozeß ist aus Kostengründen eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung bevorzugt, bei der polarisationsunabhängig unter zwei verschiedenen Winkeln gemessen wird. Qualitativ hochwertige Polarisatoren, die Temperaturen von über 200°C standhalten, sind nämlich sehr teuer und daher für viele Überwachungsaufgaben unwirtschaftlich. Außerdem ist zu beachten, daß der Einsatz von Reflexionssonden in der Prozeßüberwachung vor allem deshalb in den letzten Jahren an Popularität gewonnen hat, weil es durch die Verwendung von Lichtwellenleitern möglich wurde, den Sondenkopf mit dem Prisma und die eigentliche Meßeinheit (Spektrometer, Sensor und Mikroprozessor) weit voneinander entfernt anzuordnen. Polarisationsabhängige Messungen würden daher auch den Einsatz von teuren polarisationserhaltenden Single-Mode-Fasern erfordern.

- 65 Im folgenden wird beispielhaft ein Meßverfahren mit einer erfindungsgemäßen Sonde detaillierter erläutert. Im Beispiel wird polarisationsunabhängig unter zwei verschiedenen Einstrahlwinkeln gemessen wird. Bei beiden Einstrahlwinkeln soll Totalreflexion vorliegen, d. h. es wird ein ATR-Sonde verwendet.

In an sich bekannter Weise wird ein erster Lichtstrahl unter Totalreflexion auf die Grenzfläche zwischen dem Prisma

und dem zu analysierenden Medium bei einem ersten Einfallswinkel θ_1 eingestrahlt. Die Gesamtintensität I_1 des total reflektierten Lichtstrahls wird bei einer bestimmten Wellenlänge λ gemessen. Erfindungsgemäß wird außerdem ein zweiter Lichtstrahl unter Totalreflexion bei einem vom ersten Einfallswinkel θ_1 verschiedenen Einfallswinkel θ_2 auf die Grenzfläche eingestrahlt und die Gesamtintensität I_2 des total reflektierten zweiten Lichtstrahls gemessen. Aus beiden Messungen wird dann der Absorptionskoeffizient $k(\lambda)$ und/oder der Brechungsindex $n(\lambda)$ berechnet. 5

Für den Einsatz bei der Überwachung industrieller chemischer Prozesse wird jeder Strahl üblicherweise nur einmal an der Grenzfläche total reflektiert. In dünnen, schwach absorbierenden Medien kann gemäß einer Variante jedoch auch eine mehrfache Totalreflexion an der Grenzfläche vorgesehen sein. Eine hierfür geeignete Meßanordnung ist – für Messungen bei nur einem Einfallswinkel – beispielsweise in EP-A-0 206 433 beschrieben.

Die Genauigkeit der Wellenlängenmessung hängt vom jeweiligen Anwendungsgebiet ab. Will man spektroskopische Untersuchungen machen, so wird man wegen der höheren Auflösung beispielsweise einen Gitterspektrographen einsetzen, der einem Diodenarray, oder anderen polarisationsunabhängigen Detektionsmitteln, vorgeschaltet ist. Ist man beispielsweise nur an der Überwachung der Entstehung einer bestimmten Reaktionskomponente interessiert, so braucht kein Spektrum aufgezeichnet zu werden, sondern man kann beispielsweise mittels geeigneter Bandfilter einen charakteristischen Wellenlängenbereich herausfiltern, in welchem man mit fortschreitender Reaktion eine Änderung der Absorptionseigenschaften des Mediums erwartet. 10 15

Mit beiden Lichtstrahlen wird bevorzugt gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig gemessen, wobei beispielsweise für jeden reflektierten Lichtstrahl ein separates Detektionsarray vorgesehen sein kann.

Mit einer solchen Versuchsanordnung können auch mehrere Wellenlängen gleichzeitig gemessen, das heißt ein größerer Spektralbereich aufgezeichnet werden. Geeignete empfindliche Diodenarrays sind bekannt und weisen typischerweise 256, 512 oder 1024 Dioden auf (z. B. die Array Typen MMS oder MCS der Fa. Zeiss). Die Signale der Dioden werden verstärkt und von einem Mikroprozessor verarbeitet. Die Auswahl der Diodenarrays kann von zahlreichen Faktoren beeinflusst werden, beispielsweise der gewünschten Auflösung, der zur on-line-Auswertung zu Verfügung stehenden Zeit, der Rechenleistung, der erforderlichen Genauigkeit für Messung und Rechnung, usw. 20

Zur Berechnung der interessierenden Konstanten n , k wird im vorliegenden Beispiel mittels polarisationsunabhängiger Detektoren die Gesamtintensität des reflektierten Lichtes zu messen. Der Reflexionskoeffizient für einen gegebenen Einfallswinkel setzt sich dann gemäß 25

$$R_\theta(n, k) = \frac{R_z}{2} \left(1 + \frac{R_p}{R_z} \right) \quad 30$$

aus dem senkrecht polarisierten Anteil R_z und dem parallel polarisierten Anteil R_p zusammen. Der Reflexionskoeffizient ist nach den Fresnelschen Formeln auch vom Einfallswinkel θ abhängig, so daß sich für beide Lichtstrahlen unterschiedliche Reflexionskoeffizienten $R_{\theta 1}$ bzw. $R_{\theta 2}$ ergeben. Eine analytische Auflösung der Fresnelschen Formeln nach n und k ist für diesen Fall nicht möglich. Für die tatsächlichen Werte für n und k müssen die beiden folgenden Relationen gleichzeitig erfüllt sein: 35

$$R_{\theta 1}(n, k) = R_1 \text{ und}$$

$$R_{\theta 2}(n, k) = R_2 \quad 40$$

d. h. der theoretische Reflexionskoeffizienten $R_{\theta 1}$ muß für n und k gleich dem gemessenen Reflexionskoeffizienten R_1 des ersten Lichtstrahls sein. Eine entsprechende Relation muß für dieselben n und k für den zweiten Lichtstrahl erfüllt sein.

Zur Lösung dieses nichtlinearen Gleichungssystems schlägt die Erfindung vor, eine Funktion $F(n, k)$ der folgenden Struktur 45

$$F(n, k) = (R_{\theta 1}(n, k) - R_1)^2 + (R_{\theta 2}(n, k) - R_2)^2$$

also der Summe der, vorteilhaft quadrierten, Differenzen der beiden theoretischen Reflexionskoeffizienten R_θ und des jeweiligen gemessenen Reflexionskoeffizienten R zu bilden und F numerisch zu minimieren. Die Quadrierung der Differenzterme führt zu einer stetigen Funktion F , was die Minimierung erleichtert. R_θ ergibt sich aus den Fresnelschen-Formeln gemäß folgender Relation: 50

$$R_\theta(n, k) = \frac{1}{2} \frac{(a - \cos \theta)^2 + b^2}{(a + \cos \theta)^2 + b^2} \left(1 + \frac{(a - \sin \theta \tan \theta)^2 + b^2}{(a + \sin \theta \tan \theta)^2 + b^2} \right) \quad 55$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad a - ib &= \sqrt{m^2 - \sin^2 \theta} \\ m &= \frac{(n - ik)}{n_0} \end{aligned} \quad 60$$

wobei m der komplexe Brechungsindex des Mediums und n_0 der Brechungsindex des optischen Elements, also beispielsweise des Prismas sind. Algorithmen zur Minimierung einer nichtlinearen Funktion mit zwei Parametern sind bekannt. Besonders bevorzugt wird ein Minimierungsalgorithmus nach Broyden-Flletcher-Goldfarb-Shanno (unconstrained quasi-Newton minimisation) verwendet, wie er beispielsweise in dem Standardwerk "Numerical Recipes in C" be- 65

schrieben und in der MATLAB Optimization Toolbox, The Math Works Inc., implementiert ist.

Das Optimierungsverfahren der MATLAB-Toolbox erfordert bei 256 Spektralpunkten und einem geschätzten Fehler von 10^{-4} bei der Bestimmung von n und k eine Rechenzeit von ca. 19 Sekunden auf einem 133 MHz Pentium-Computer (PENTIUM® ist eine eingetragene Marke der Fa. Intel).

- 5 Je nach Anforderungen kann die Auswertzeit reduziert werden. Beispielsweise können schnellere Prozessoren eingesetzt oder es kann mit mehreren Prozessoren parallel gerechnet werden.

Vorteilhaft werden die Reflexionskoeffizienten R_1 und R_2 nach r_1 bzw. r_2 Totalreflexionen (meist: $r_1 = r_2 = 1$) gemäß folgender Relation aus den gemessenen Intensitäten I_1 und I_2 bestimmt.

$$10 \quad R_{1,2}(\lambda) = \left(\frac{I_{1,2}(\lambda)}{I_{ref}} \right)^{\frac{1}{n_2}}$$

- Die Referenzintensität I_{ref} entspricht im wesentlichen der Intensität I_0 der verwendeten Lichtquelle. Da eine Lichtquelle im Laufe einer Messung Intensitätsschwankungen unterliegen kann, wird man vorteilhaft auch die Referenzintensität kontinuierlich messen. Dazu kann man beispielsweise im Spektrometer ein drittes Diodenarray zur wellenlängenabhängigen Messung der Intensität I_0 vorsehen. Für besonders genaue Messungen wird man die Intensität I_0 noch mit der Transmissionskurve des gesamten optischen Systems gewichten, wobei vorteilhaft auch die Gitterfunktion des Spektrometers mitberücksichtigt wird. Die Transmissionskurve des Meßsystems wird nämlich im allgemeinen auch eine gewisse Wellenlängenabhängigkeit zeigen, was sich besonders bemerkbar macht, wenn der gemessene Spektralbereich relativ groß ist. Die entsprechende Transmissionskurve $I_{trans}(\lambda)$ wird für eine gegebene Meßanordnung einmal bestimmt und kann dann für die Auswertung der späteren Messungen gespeichert werden.

- Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist insbesondere für Anwendungen in der chemischen Industrie geeignet. Typische Beispiele sind kontinuierliche Konzentrationsmessungen oder absorptionspektroskopische Untersuchungen chromophorer Systeme bei der Farbstoffsynthese, bei der Herstellung von Anstrichmitteln und generell bei der Verarbeitung hochkonzentrierter organischer Substanzen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können durch die Erstellung linearer Kalibrierungskurven erstmals auch insitu präzise Konzentrationsmessungen von im UV-Bereich stark absorbierenden Substanzen, wie Hydrosulfit, Benzaldehyd oder Styrol durchgeführt werden.

- Die mit der erfindungsgemäße Sonde durchführbaren Reflexionsmessungen sind einerseits unempfindlich gegenüber Feststoffpartikeln von mehr als einigen Mikrometern Durchmesser, was besonders bei Messungen vorteilhaft ist, wo die Gefahr besteht, daß größere Partikel die Messung verfälschen. Andererseits können feine Pigmentdispersionen in Anstrichmitteln oder Druckfarben zuverlässig untersucht werden.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand eines in den beigefügten Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiels ausführlicher erläutert.

- 35 In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine schematische Übersicht einer erfindungsgemäßen Meßanordnung für abgeschwächte Totalreflexion (ATR);

Fig. 2 eine als Tauchsonde ausgebildete ATR-Sonde gemäß vorliegender Erfindung;

Fig. 3 einen Schnitt entlang der Linie III-III der Sonde in Fig. 2;

Fig. 4 eine Aufsicht auf das erfindungsgemäße ATR-Prisma,

- 40 Fig. 5 einen Schnitt entlang der Linie V-V durch das Prisma der Fig. 4,

Fig. 6 einen Schnitt entlang der Linie VI-VI durch das Prisma der Fig. 4;

Fig. 7 mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung gewonnene Originalspektren unterschiedlich konzentrierter Kupferphthalocyanin-Lösungen bei einem Einfallswinkel von 70° ;

- 45 Fig. 8 mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung gewonnene Originalspektren der Lösungen gemäß Fig. 7 bei einem Einfallswinkel von 60° ;

Fig. 9 aus den Messungen der Fig. 7 und 8 mit dem erfindungsgemäßen Verfahren berechnete Absorptionsspektren; und

Fig. 10 aus den Messungen der Fig. 7 und 8 mit dem erfindungsgemäßen Verfahren berechnete Dispersionskurven.

- 50 Bezugnehmend auf die Fig. 1 bis 3 erkennt man zunächst in Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse fluider Medien. Dargestellt ist der spezielle Fall einer ATR-Sonde, bei der polarisationsunabhängig unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen wird.

- Licht einer Lampe 11 wird in einen ersten Lichtwellenleiter 12 eingekoppelt, der sich in einer Y-Verzweigung 13 in zwei Lichtleiter 14, 15 für den einfallenden ersten bzw. zweiten Lichtstrahl verzweigt. Die Lichtwellenleiter werden in eine Sonde 16 geführt, die im dargestellten Beispiel als Tauchsonde ausgebildet ist und an einem Ende ein Prisma 17, das sogenannte ATR-Prisma, aufweist, an dessen Grenzfläche 18 zum Medium 19 die beiden Lichtstrahlen bei verschiedenen Winkeln total reflektiert werden. Die ATR-Sonde 16 ist in den Fig. 1 und 2 im Schnitt entlang der Einfallsebene des ersten Lichtstrahls dargestellt. Die Einfallsebene des zweiten Strahls verläuft im wesentlichen senkrecht zur Einfallsebene des ersten Strahls.

- Die reflektierten Strahlen werden über Lichtwellenleiter 20, 21 zu einem Spektrometer 22 geleitet, in welchem zwei (nicht dargestellte) Diodenarrays angeordnet sind, welche die an einem (ebenfalls nicht dargestellten) Gitter erzeugten Spektren aufzeichnen. Ein weiterer Lichtwellenleiter 23 führt direkt von der Lampe 11 zum Spektrometer 12, wo über ein drittes (ebenfalls nicht dargestelltes) Diodenarray die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle 11 registriert wird. Die verstärkten Signale der Diodenarrays werden im vorliegenden Beispiel über einen Multiplexer ausgelesen und von einem Personal-Computer 24 verarbeitet.

- 65 In Fig. 2 sind der obere Abschnitt 25 und der untere Abschnitt 26 einer bevorzugten Ausführungsform der ATR-Sonde 16 im Schnitt dargestellt. Der in das zu analysierende Medium 19 eintauchende Sondenkopf 27 weist ein Schutzgehäuse 28 auf, in welchem ein Faserträger 29 angeordnet ist. Dieser Faserträger nimmt die Enden 14a, 20a der vier Lichtwellenleiter 14, 15, 20, 21 auf. Im dargestellten Schnitt erkennt man den Lichtleiter 14 für den unter einem Winkel von 60° ein-

fallenden ersten Strahl. Am Austritt 14a des Lichtwellenleiters 14 ist eine erste Kollimieroptik 30 angeordnet, die das Licht zu einem aufgeweiteten, parallelen Lichtstrahl bündelt, dessen Durchmesser von einer Blende 31 begrenzt wird. Der Lichtstrahl dringt über eine Lichtein- und austrittsfläche 32 (vergleiche Fig. 5) in das ATR-Prisma 17 ein und wird an einer Seitenfläche 33 in Richtung Grenzfläche 18 umgelenkt, wo der Strahl total reflektiert wird. Nach einer weiteren Umlenkung an der Fläche 43 verläßt der Strahl das Prisma 17 durch die Lichtein- und -austrittsfläche 32 wieder und wird über eine zweite Kollimieroptik 35 in den Lichtwellenleiter 20 eingekoppelt. Zwischen Gehäuse 28 und einem (insbesondere in den Fig. 5 und 6 erkennbaren) die Grenzfläche 18 umgebenden, stufenartigen Dichtungssockel des Prismas 17 ist eine Flachdichtung 36 angeordnet.

Bei Varianten der erfindungsgemäßen Sonde, die auf Messungen mit polarisiertem Licht beruhen, könnten beispielsweise im Bereich der Kollimieroptiken 30, 35 geeignete Polarisatoren bzw. Analysatoren angeordnet werden.

Im oberen Abschnitt 25 der ATR-Sonde 16 ist ein Faserdurchführkörper 37 vorgesehen, der in einem Schutzrohr 38 angeordnet ist. Über ein Druckschraubenelement 39 mit einer einstellbaren Schraube 40 wird ein Federsystem 41 komprimiert, welches das Schutzrohr 38 gegen das ATR-Prisma 17 nach unten drückt. Damit wird die Dichtung an der für das Prisma im Schutzgehäuse 16 ausgesparten Öffnung 42 verbessert. Insbesondere sorgen die Federn 41 für einen Ausgleich der Längenausdehnung der Sonde und gewährleisten, daß der notwendige Anpreßdruck des Prismas 17 gegen die Flachdichtung 36 auch bei Temperaturerhöhung erhalten bleibt.

Um den Sondenkopf einfach vom übrigen Meß- und Lichtleitersystem abtrennen zu können, weist der obere Sonden- teil 25 vier SMA-Anschlüsse 45 auf, an denen zwei Abschnitte eines Lichtleiters miteinander gekoppelt werden können.

In Fig. 4 in der Aufsicht und in den Fig. 5 und 6 jeweils im Schnitt entlang der Einfallsebene des ersten bzw. zweiten Strahls, ist das erfindungsgemäße ATR-Prisma 17 detaillierter dargestellt. Man erkennt jeweils zwei einander gegenüber liegende Umlenkflächen 33, 43 bzw. 34, 44, die um 90° winkelfersetzt zueinander orientiert sind. Wenn der Strahl vertikal von oben durch die Eintrittsfläche 32 in das Prisma 17 eindringt und unter einem Winkel θ auf die Grenzfläche 22 treffen soll, muß die jeweilige Umlenkfläche einen Winkel $\theta/2$ mit dem Lot auf die Grenzfläche 18 einschließen. Im dargestellten Beispiel besitzt der erste Strahl einen Einfallswinkel von 60° und der zweite Strahl einen Einfallswinkel von 70°.

Beispiele

Die Messungen erfolgten mit einem Prototyp der erfindungsgemäßen Sonde. Die zylindrische Sonde mit 26 mm Außendurchmesser und ca. 320 mm Basislänge bestand aus Tantal und konnte mit Quarz- oder Saphirprismen mit der in den Fig. 4 bis 6 dargestellten Geometrie bestückt werden. Der Durchmesser der kreisförmigen Lichtein- und austrittsfläche der Prismen betrug 22 mm, der Durchmesser der Meßfläche ca. 11 mm. Der erste Strahl hatte einen Einfallswinkel von 60°, der zweite Strahl einen Einfallswinkel von 70°. Als Lichtleiter wurden Multimoden-Glasfasern mit einem Kerndurchmesser von 800 µm verwendet, die im oberen Teil der Sonde in F-SMA-Anschlüssen endeten. Das reflektierte Licht wurde in ein monolithisches Simultan-Vielkanalspektrometersystem geleitet, das mit Diodenarray-Spektrometermodulen MMS (256 Dioden, nutzbarer Spektralbereich von 300 nm bis 1100 nm) der Firma Zeiss bestückt war. Ein Modul dient zur Messung der Intensität der Lichtquelle, die beiden anderen Module zur Messung des reflektierten Lichtes unter 60° bzw 70°. Datenakquisition erfolgte mit einem auf einem Personal Computer laufenden LabView®-Programm (Version 4, National Instruments).

Für Spektren im sichtbaren Bereich wurde eine Halogen-Lampe verwendet. Für UV-Spektren wurde eine Deuterium-Entladungslampe als Lichtquelle verwendet.

Beispiel 1

Absorptionsspektrum und Dispersionskurve einer Farbstofflösung (Kupferphthalocyanin-Pigmente (CuPC) in Schwefelsäure)

CuPC-Pigmente wurde in konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) gelöst.

In den Fig. 7 und 8 sind die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung gewonnenen Originalspektren bei Konzentrationen von 5, 15, 30 und 45 g/l bei Einstrahlwinkeln von 70° (Fig. 7) und 60° (Fig. 8) dargestellt.

Man erkennt zum einen eine bathochrome Verschiebung, wenn die Konzentration der Pigmente in der Schwefelsäure erhöht wird. Beim Vergleich der Fig. 7 und 8 erkennt man außerdem, daß diese Verschiebung auch vom Reflexionswinkel abhängt. Die unter 60° gewonnenen Spektren sind aufgrund der größeren Eindringtiefe der evaneszenten Welle bei kleineren Winkeln mehr zu längeren Wellenlängen hin verschoben. Außerdem stellt man fest, daß die Form der Absorptionsbanden nicht symmetrisch ist, wie man es für eine Transmissionsmessung erwarten würde. Außerdem erkennt man, daß die mit ATR-Messungen gewonnenen Daten eine Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz zeigen, da die Absorbance A keine lineare Abhängigkeit von der Konzentration zeigt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde aus den in den Fig. 7 und 8 dargestellten Meßdaten das Absorptionsspektrum $k(\lambda)$ der Fig. 9 und die Dispersionskurve $n(\lambda)$ der Fig. 10 berechnet.

Man erkennt, daß die Absorptionsmaxima bei verschiedenen Konzentrationen bei derselben Wellenlänge liegen. Die bathochrome Verschiebung konnte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren korrigiert werden. Außerdem hängt das Absorptionsmaximum im wesentlich linear von der Konzentration ab, so daß auch das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

Das Rauschen der berechneten Spektren ist etwas stärker als das der Originalmessdaten, was jedoch durch eine höhere Rechengenauigkeit korrigiert werden könnte.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines fluiden Mediums mittels abgeschwächter Reflexion, mit

Mitteln (14, 33) zum Einstrahlen eines ersten Lichtstrahls auf eine Grenzfläche (18) des zu analysierenden Mediums (19)

und Mitteln (22) zum Messen der Intensität des an der Grenzfläche reflektierten ersten Lichtstrahls, **dadurch gekennzeichnet, daß**

außerdem Mittel (15, 34) zum Einstrahlen eines zweiten Lichtstrahls auf eine Grenzfläche (18) des zu analysierenden Mediums (19)

und Mittel (22) zum Messen der Intensität des zweiten reflektierten Lichtstrahls vorgesehen sind, wobei sich der erste Lichtstrahl und der zweite Lichtstrahl im Einfallswinkel auf die Grenzfläche und/oder im Polarisationszustand unterscheiden.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Lichtstrahl unter einem Winkel θ_1 und der zweite Lichtstrahl unter einem von dem Winkel θ_1 verschiedenen Winkel θ_2 auf die Grenzfläche (18) fällt.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Winkel θ_1 größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist, während der Winkel θ_2 kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist.

4. Vorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Winkel θ_1 und θ_2 jeweils größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion sind.

5. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch ein sondenartiges, zylindrisches Gehäuse (28), an dessen freiem Stirnende ein Prisma (17) angeordnet ist, das wenigstens eine von dem zu analysierenden Medium (19) benetzbare Fläche aufweist, welche die Grenzfläche (18) für die Reflexion der beiden Lichtstrahlen bildet.

6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Prisma (17) durch elastische Mittel (41) gegen Dichtungsmittel (36) gedrückt wird, die eine am Stirnende des zylindrischen Gehäuses vorgesehene Öffnung (42) umgeben.

7. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Prisma (17) im wesentlichen kegelstumpfförmig ausgebildet ist und eine zur Grenzfläche (18) parallele Lichtein- und austrittsfläche (32), ein erstes Paar sich spiegelsymmetrisch gegenüberliegender Seitenflächen (33, 43), die mit der Grenzflächennormalen einen Winkel von $\theta_1/2$ einschließen und ein zweites Paar sich gegenüberliegender spiegelsymmetrischer Seitenflächen (34, 44), die mit der Grenzflächennormalen einen Winkel von $\theta_2/2$ einschließen umfaßt.

8. Vorrichtung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Seitenflächenpaar (33, 43) zum zweiten Seitenflächenpaar (34, 44) um 90° um eine Grenzflächennormale gedreht angeordnet ist.

9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Strahlengang des ersten Lichtstrahls vor der Grenzfläche (18) ein Polarisator für senkrecht polarisiertes Licht und/oder nach der Grenzfläche (18) ein Analysator für senkrecht polarisiertes Licht und im Strahlengang des zweiten Lichtstrahls vor der Grenzfläche (18) ein Polarisator für parallel polarisiertes Licht und/oder nach der Grenzfläche (18) ein Analysator für parallel polarisiertes Licht angeordnet sind.

10. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Strahlengang des ersten und des zweiten Lichtstrahls vor der Grenzfläche (18) Polarisatoren für senkrecht polarisiertes und/oder nach der Grenzfläche (18) Analysatoren für senkrecht polarisiertes Licht angeordnet sind.

11. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß erste Lichtwellenleiter (12, 14, 15) zum Leiten der einfallenden Lichtstrahlen auf die Grenzfläche (18) und zweite Lichtwellenleiter (20, 21) zum Leiten der an der Grenzfläche (18) reflektierten Lichtstrahlen zu den Mitteln (22) zur Messung der Lichtintensitäten vorgesehen sind, wobei zwischen den Lichtaustrittsflächen der ersten Lichtwellenleiter (14, 15) und der Grenzfläche (18) bzw. der Grenzfläche (18) und den Lichteintrittsflächen der zweiten Lichtwellenleiter (20, 21) Kollimieroptiken (30, 35) zum Ein- bzw. Auskoppeln der Lichtstrahlen angeordnet sind.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

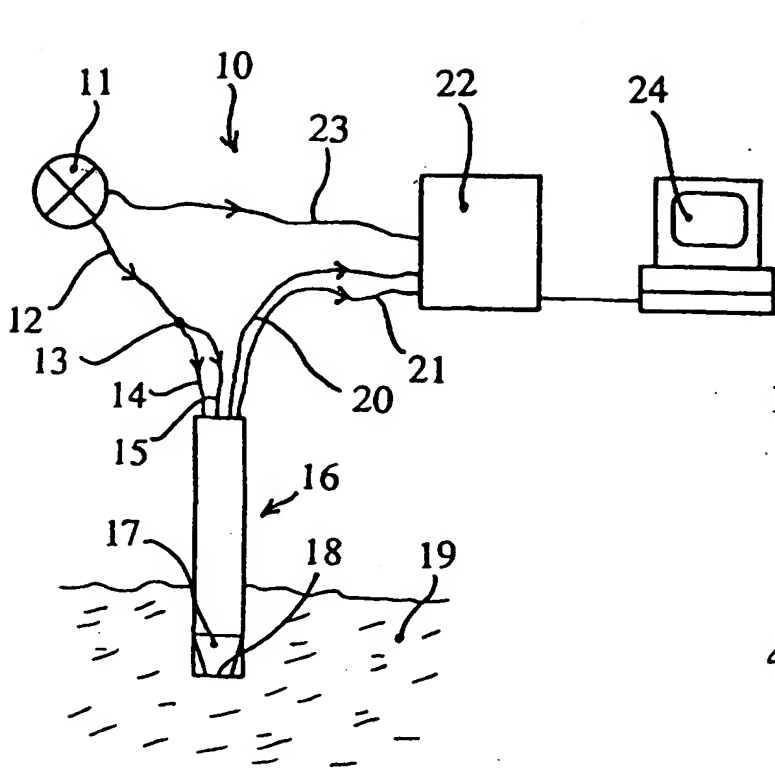


Fig. 1

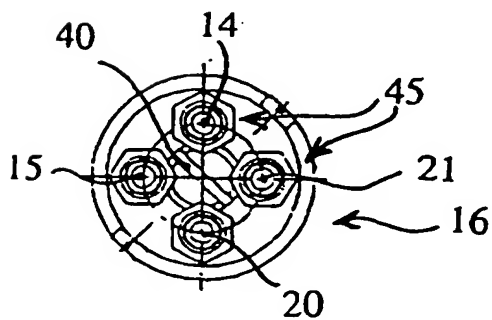


Fig. 3

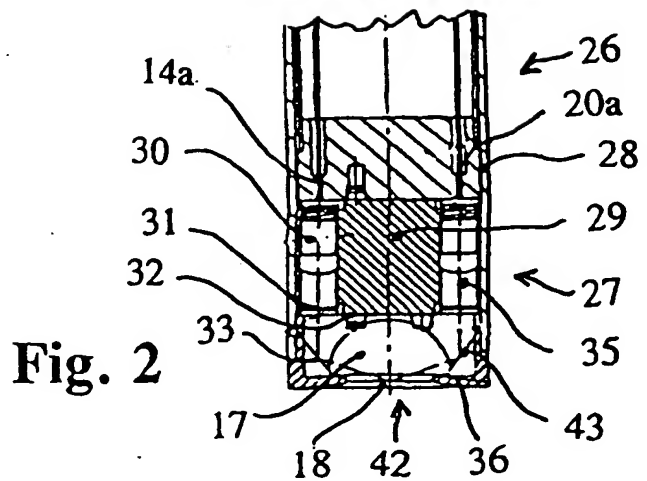
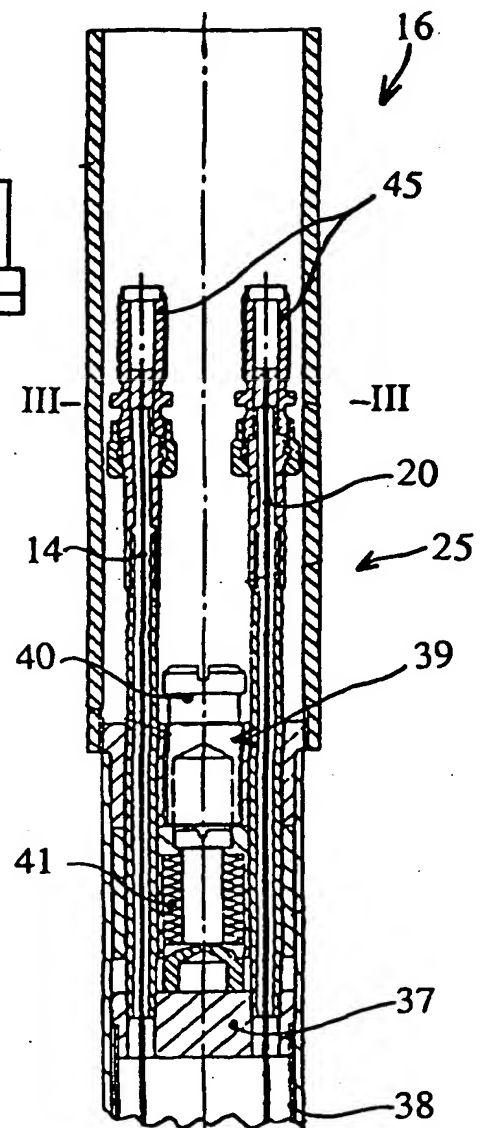


Fig. 2

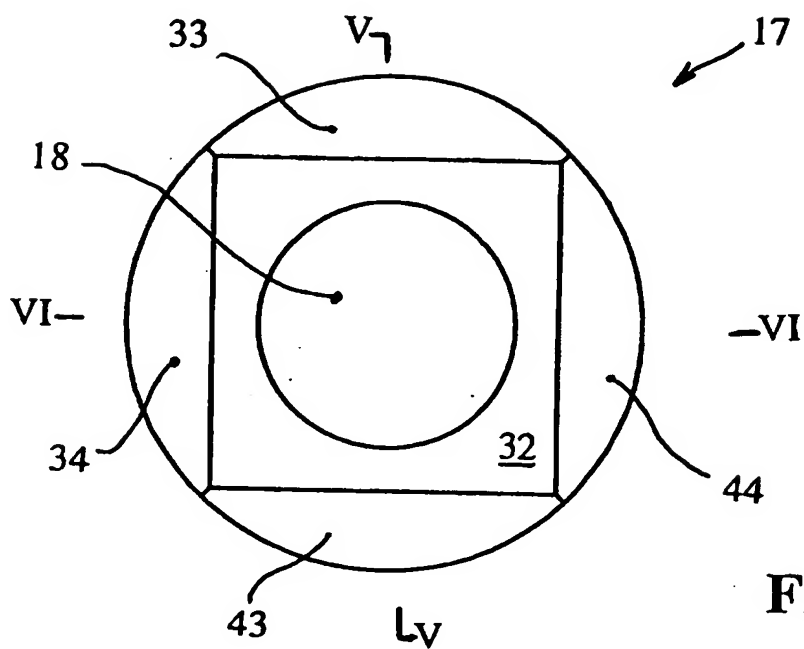


Fig. 4

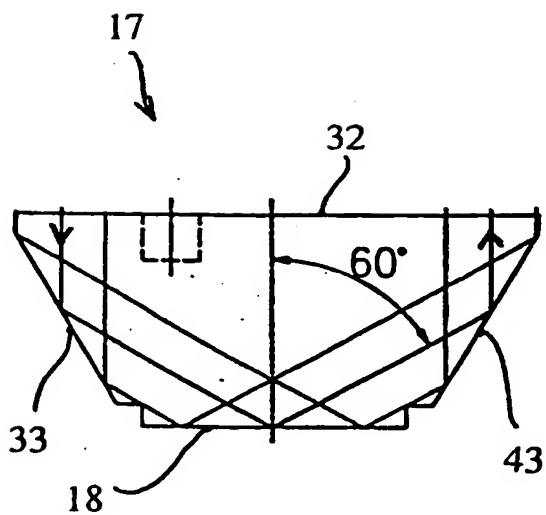


Fig. 5

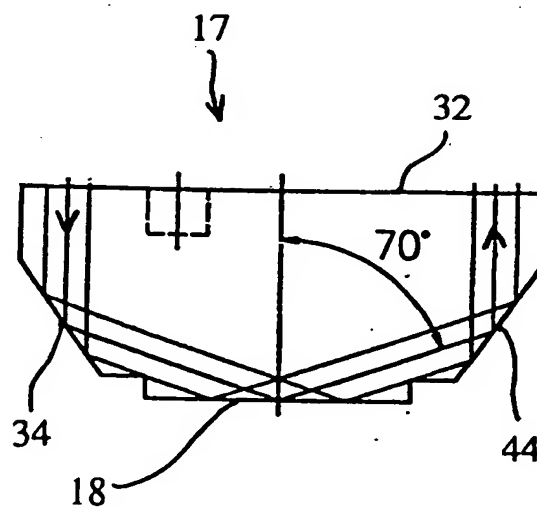


Fig. 6

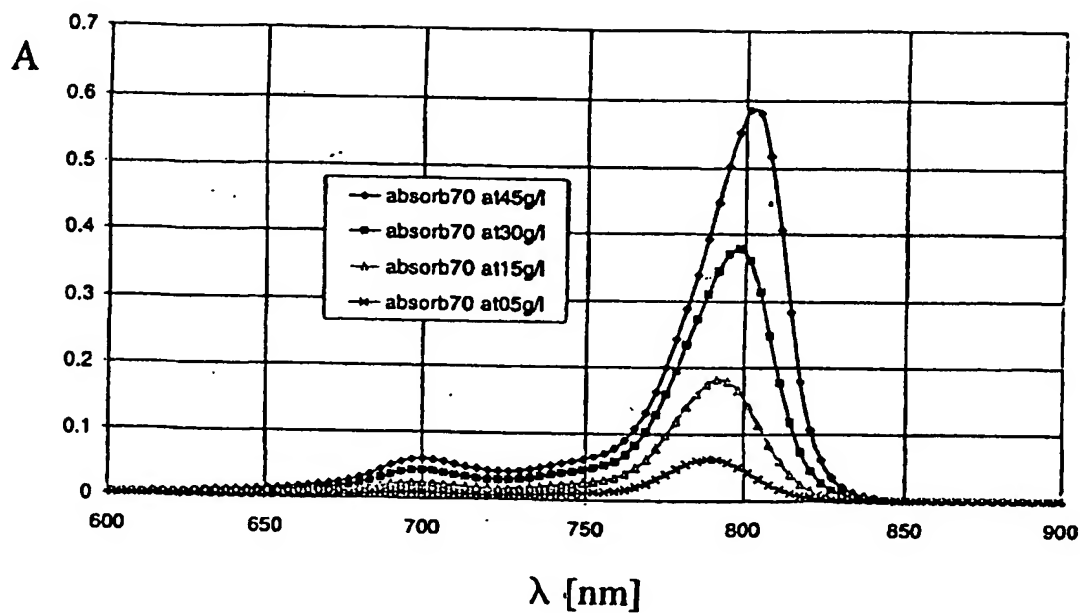


Fig. 7

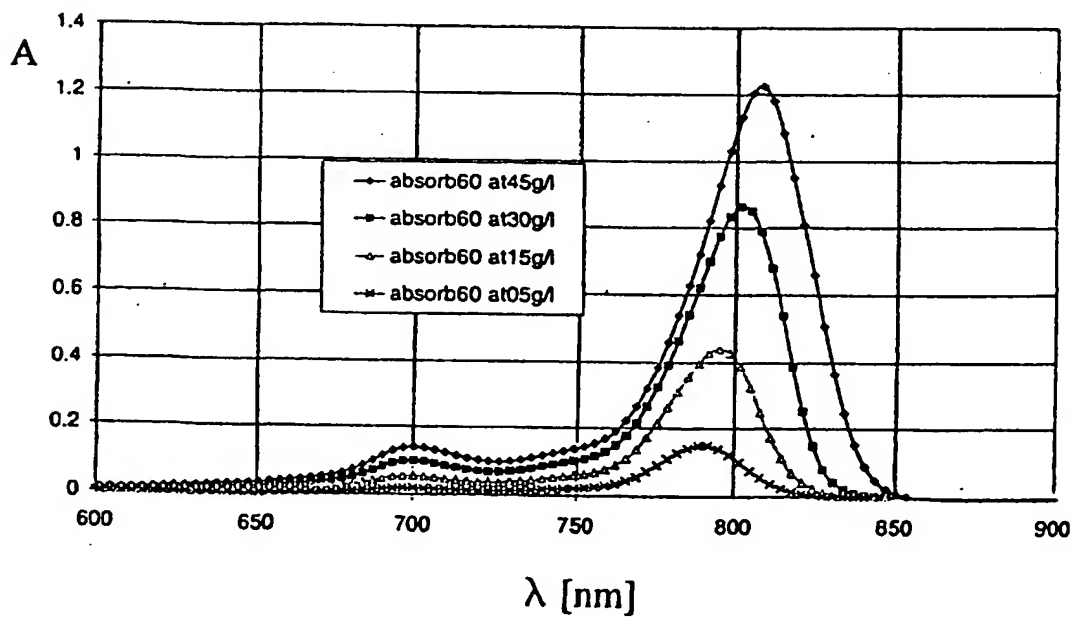


Fig. 8

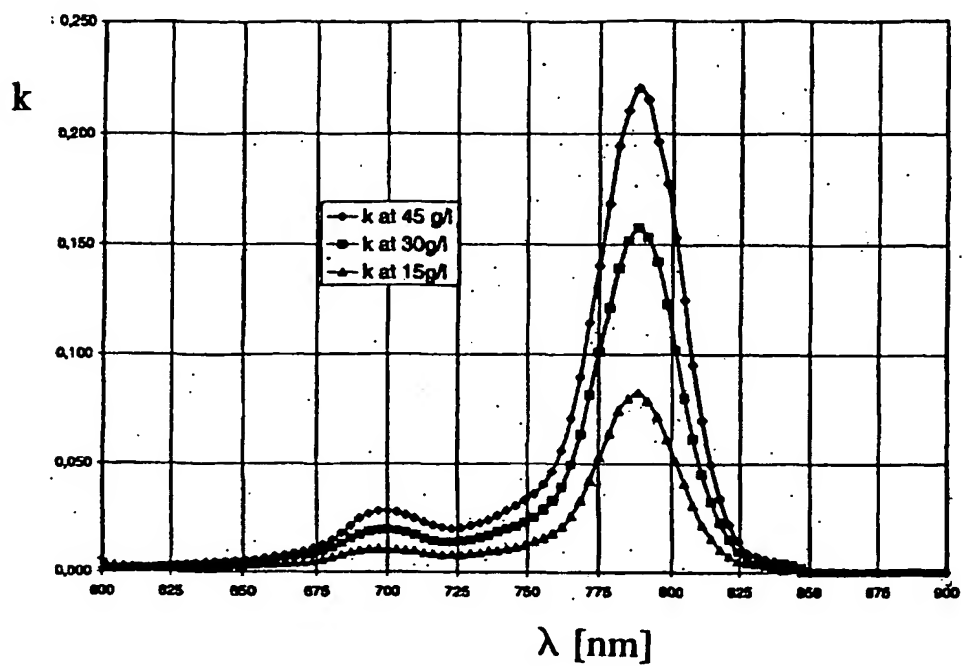


Fig. 9

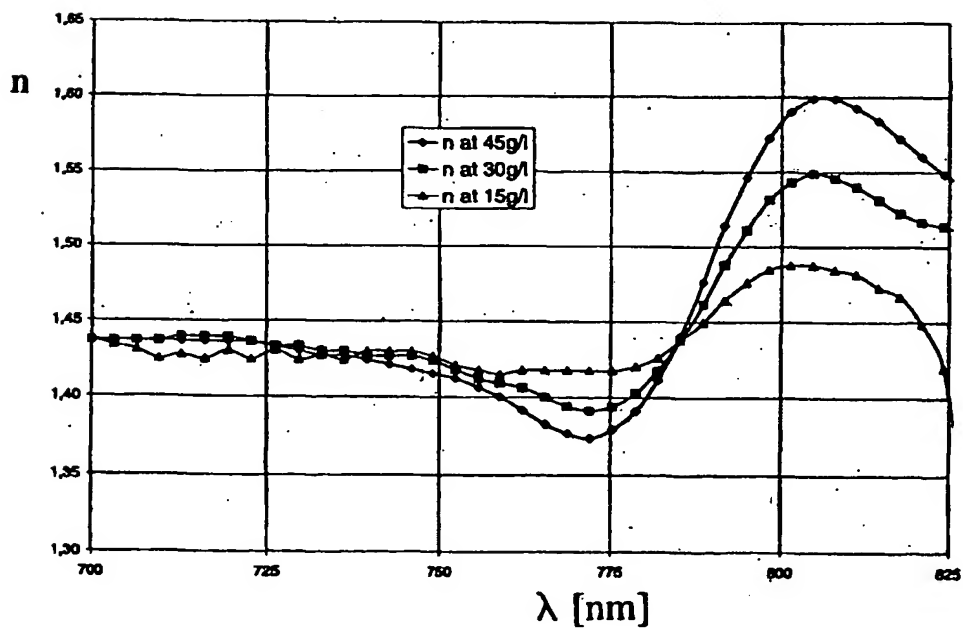


Fig. 10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.